

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-036860

(43)Date of publication of application : 07.02.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/96

H01M 4/88

H01M 8/10

(21)Application number : 2001-219294

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 19.07.2001

(72)Inventor : MORIKAWA HIROBUMI

KIDAI MASAYUKI

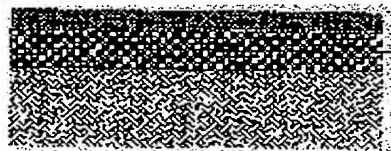
SENDA TAKASHI

(54) ELECTRODE BACKING AND ITS MANUFACTURING METHOD AND FUEL CELL USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high performance electrode backing 5 and its manufacturing method in which the backing has good fuel diffusion property and good drainage compared to conventional one, also the backing suppresses penetration of catalyst layer.

SOLUTION: In the electrode backing 5 containing a porous conductive sheet 1 comprised of an inorganic conductive fiber, the surface roughness (Ra) of the surface of one side of the sheet 1 on which an electrode catalyst is applied is made not less than 2  $\mu\text{m}$  and not larger than 20  $\mu\text{m}$  by surface roughness defined in JIS B0601.



3  
2  
1  
5

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-36860

(P2003-36860A)

(43) 公開日 平成15年2月7日(2003.2.7)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I          | テ-マ-ト*(参考)  |
|---------------------------|------|--------------|-------------|
| H 0 1 M 4/96              |      | H 0 1 M 4/96 | M 5 H 0 1 8 |
| 4/88                      |      | 4/88         | B 5 H 0 2 6 |
| 8/10                      |      | 8/10         | C           |

審査請求 未請求 請求項の数23 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2001-219294(P2001-219294)

(22) 出願日 平成13年7月19日(2001.7.19)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 森川 博文

滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 希代 聖幸

滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 千田 崇史

滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業場内

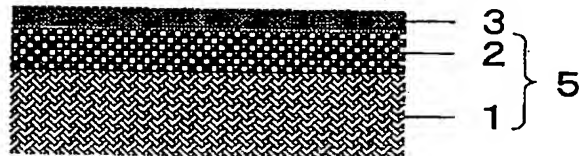
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極基材およびその製造方法並びにそれを用いた燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 従来のものに比べて燃料拡散性、排水性がよく、触媒層の浸み込みを抑えることができる高性能な電極基材5およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 無機導電性繊維からなる多孔質導電性シート1を含む電極基材5において、該シート1の電極触媒層を設ける側の表面粗さを、J I S B 0 6 0 1で規定する表面粗さ (Ra) で2 μ m以上20 μ m以下にする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機導電性繊維からなる多孔質の導電シートを含む電極基材において、該シートの電極触媒層を設ける側の表面粗さが、JIS B0601で規定する中心線平均粗さ(Ra)で2 $\mu$ m以上20 $\mu$ m以下であることを特徴とする電極基材。

【請求項2】 多孔質導電シートの表面に、さらに無機導電性物質層が設けられていることを特徴とする請求項1記載の電極基材。

【請求項3】 無機導電性物質が粒子状の形態を有することを特徴とする請求項2記載の電極基材。

【請求項4】 無機導電性物質が炭素材であることを特徴とする請求項2または3に記載の電極基材。

【請求項5】 炭素材がカーボンブラックであることを特徴とする請求項4記載の電極基材。

【請求項6】 無機導電性物質層は、表面側が密であり、多孔質導電シート側が粗である非対称多孔質構造に形成されていることを特徴とする請求項2～5のいずれかに記載の電極基材。

【請求項7】 無機導電性物質層は、表面側の無機導電性物質の比表面積をSA(m<sup>2</sup>/g)、多孔質導電シート側の無機導電性物質の比表面積をSB(m<sup>2</sup>/g)とすると、これらの関係が1<SA/SB $\leq$ 2000であることを特徴とする請求項6記載の電極基材。

【請求項8】 多孔質導電シートが無機導電性繊維を用いたものであることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の電極基材。

【請求項9】 無機導電性繊維が炭素繊維であることを特徴とする請求項8記載の電極基材。

【請求項10】 炭素繊維が、ポリアクリロニトリル、ピッチ、あるいは低沸点有機化合物を原料とするものであることを特徴とする請求項9記載の電極基材。

【請求項11】 多孔質導電シートが、織布、抄紙体、フェルト、不織布のいずれかであることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の電極基材。

【請求項12】 多孔質導電シートの目付けが10～220g/m<sup>2</sup>であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の電極基材。

【請求項13】 多孔質導電シートの表面に、粘度が10Pa $\cdot$ s以上である無機導電性物質分散液を塗布することを特徴とする請求項2記載の電極基材の製造方法。

【請求項14】 多孔質導電シートの表面に無機導電性物質層を設けた後、無機導電性物質層の表面をプレスまたは研磨することを特徴とする請求項2記載の電極基材の製造方法。

【請求項15】 請求項1～12のいずれかに記載の電極基材を用いた膜-電極複合体。

【請求項16】 請求項1～12のいずれかに記載の電極基材を用いた電気化学装置。

【請求項17】 請求項1～12のいずれかに記載の電

極基材を用いた水電解装置。

【請求項18】 請求項1～12のいずれかに記載の電極基材を用いた燃料電池。

【請求項19】 請求項1～12のいずれかに記載の電極基材を用いた固体高分子型燃料電池。

【請求項20】 請求項1～12のいずれかに記載の電極基材を用いた直接メタノール型燃料電池。

【請求項21】 請求項18～20のいずれかに記載の燃料電池を電力供給源とする移動体。

【請求項22】 請求項18～20のいずれかに記載の燃料電池を電力供給源とする自動車。

【請求項23】 請求項18～20のいずれかに記載の燃料電池を電力供給源とする携帯電子機器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池に用いられる電極基材とその製造方法等に関するものである。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は、周知のように低排出物、高エネルギー効率で環境への負担の低い発電装置である。このため、近年の地球環境保護への高まりの中で再び脚光を浴びている。従来の大規模発電施設に比べ比較的小規模の分散型発電施設、自動車や船舶など移動体の発電装置、携帯電話など携帯電子機器の発電装置として、将来的にも期待されている発電装置である。燃料電池には、用いられる電解質の種類により、固体高分子型、リン酸型、固体酸化物型、熔融炭酸塩型、アルカリ型などの種類がある。なかでも固体高分子型燃料電池は、他の燃料電池に比べて、運転温度が低温で起動時間が短く、高出力が得やすい、小型軽量化が見込める、振動に強いなどの特徴を有し移動体の電力供給源に適している。さらに固体高分子型燃料電池の中でも、燃料に直接メタノール水溶液を供給する直接メタノール型燃料電池は、エネルギー密度が高く、携帯電子機器の電力供給源に適している。

【0003】燃料電池は、発電を担う反応の起こるアノードとカソードの電極と、アノードとカソード間のイオン伝導体となる電解質とがそれぞれの間でセパレータで挟まれたセルをユニットとして構成されている。電極は、燃料拡散の促進と集(給)電を行う電極基材(集電体とも云う)と、実際に電気化学反応場となる電極触媒層とから構成されている。たとえば固体高分子型燃料電池のアノード電極では、燃料が触媒表面で反応してプロトンと電子を生じ、電子は電極基材に伝導し、プロトンは電解質のプロトン交換膜へと伝導する。このため、アノード電極には、燃料拡散性、電子伝導性、イオン伝導性が良好なことが要求される。一方、カソード電極では、酸化ガスが電極触媒層表面で、電解質から伝導してきたプロトンと、電極基材から伝導してきた電子とが反応して水を生成する。このため、ガス拡散性、電子伝導

性、イオン伝導性ととも、生成した水を効率よく排出することも必要となる。

【0004】このような要求を満たすために、これまで電極基材にはさまざまな検討が加えられてきた。例えば、ガス拡散性を向上させた例として、特開平10-261421号公報や特開平11-273688号公報に記載の技術がこれまで報告されている。

【0005】これらの公報には、ガス拡散性向上を目的とした電極基材とするために、カーボンブラックの層を電極基材の表面に設けた例が記載されている。また、電極基材（集電体）のその他の従来技術としては、特開平6-20710号公報、特開平7-326362号公報、あるいは、特開平7-220735号公報のものが提案されている。これらに開示された集電体は、短い長さの炭素繊維が炭素で結着されてなる多孔質炭素板からなるものである。

【0006】前述のように、電極は電極基材と電極触媒層とから構成されるが、これらの要求特性として、燃料拡散性、電子伝導性、イオン伝導性ととも、生成した水を効率よく排出することが求められており、特に電極基材は、燃料拡散性、電子伝導性、排水性の点から多孔質導電シートが用いられている。このような多孔質導電シートの中でも、燃料拡散性向上と製造コスト低減のために、織物や、紙状の抄紙体、フェルトや不織布などの多孔質導電シートが用いられてきている。そして、このような多孔質導電シートからなる電極基材の表面に電極触媒層を塗布することが行われている。

【0007】この電極触媒層においては、前述の要求特性に加えて、用いられる触媒が例えば、白金、ルテニウムなどの高価な貴金属であるため、有効に用いられる触媒量の向上を図ることが必要である。特に上記のような多孔質導電シートからなる電極基材に電極触媒層を塗布する場合においては、電極基材への電極触媒層塗液の浸み込みが大きく、この浸み込みのために有効に用いられない無駄な触媒が多くなる原因となっていた。

【0008】ところで燃料電池は、移動体や携帯電子機器の電力供給源として期待されているが、自動車や携帯電話などの大量普及には大幅なコストダウンが必要である。特に電極触媒層中の触媒粒子においては、上記貴金属が用いられるために非常に高価であり、この触媒量を低減させることが強く求められている。このため、電極基材に浸み込んで有効に用いられない触媒をできるだけ減らすことが必要である。このような浸み込みを抑える手法として、特表平9-501541号公報には、触媒を含まない中間層を設けることが開示されている。ここでは、導電剤としてアセチレンブラックとプロトン導電ポリマとを含む中間層が触媒の浸み込み防止に効果を有することが開示されている。しかしながら、プロトン導電ポリマは、親水性ポリマであり水を含みやすいためカソードでの生成水の排出に支障を来すことが懸念され

る。

【0009】また、上述のカーボンブラック層を設けた電極基材は、表面のカーボンブラック層は平滑ではなく、よってその上に設けた電極触媒層が平滑にならない。このため、電極触媒層とプロトン交換膜との接合がよくなく、プロトン交換膜-電極触媒層間のプロトン伝導性が悪くなることが懸念される。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記課題、すなわち電極基材中への触媒の浸み込みを抑えることにより、無駄になる触媒量を低減させ、しかもカソードでの排水性能が良く、プロトン交換膜-電極触媒層間のプロトン伝導性についても高性能である電極基材およびその製造方法等を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために下記の構成を有する。

【0012】すなわち、本発明は、無機導電性繊維を含む多孔質の導電シートからなる電極基材において、該シートの電極触媒層を設ける側の表面粗さが、JIS B 0601で規定する中心線平均粗さ(Ra)で2μm以上20μm以下であることを特徴とする。

【0013】また、本発明の電極基材の製造方法は、上記シートの表面に、粘度が10Pa・s以上である無機導電性物質分散液を塗布することを特徴とする。

【0014】また、本発明の電気化学装置、水電解装置および燃料電池は、上記電極基材が適用されてなることを特徴とする。

【0015】さらに、本発明の移動体および携帯電子機器は、上記燃料電池を電力供給源としてなることを特徴とする。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施の形態を図面を参照して説明する。

【0017】図1ないし図3は、本発明の電極基材5が用いられている種々の実施例の縦断面図であり、図1は本発明の電極基材5の表面に無機導電性物質層2が設けられた態様を、図2は図1の電極基材5の無機導電性物質層2の表面にさらに電極触媒層3が積層された態様を、図3はプロトン交換膜4を中心に図3の電極触媒層付き電極基材5が両側に設けられた態様の膜-電極複合体(MEA)を示している。なお、本発明の電極基材5は、図1のように通常は多孔質導電シート1の片面に無機導電性物質2を設けたものをいうが、図示は省略したが多孔質導電シート1の上に直接電極触媒層3を設けたものであっても良く、このようなものも本発明の電極基材に含まれる。

【0018】図1において、多孔質導電シート1は、燃料の拡散および電子の伝導を担うもので、特に限定されるものではないが、例えば導電性物質を主たる構成材と

することが好ましい。この導電性物質としては、ポリアクリロニトリルからの焼成体、ピッチからの焼成体、黒鉛及び膨張黒鉛などの炭素材、ステンレススチール、モリブデン、チタンなどが例示される。導電性物質の形態は繊維状あるいは粒子状など特に限定されないが、電極性能の点から繊維状の形態の無機導電性繊維が好ましい。なかでも燃料電池などの電気化学装置に用いる場合は、腐食と電気抵抗の点から、炭素繊維を用いるのが好ましい。

【0019】炭素繊維としては、その素材はポリアクリロニトリル(PAN)、ピッチ、あるいは低沸点有機化合物を原料とするものが好ましい。低沸点有機化合物とは例えば、ベンゼン、ナフタレン、クレオトル油などが例示できる。これらの中でも特にPAN系炭素繊維が好ましい。PAN系炭素繊維はピッチ系炭素繊維に比べて圧縮強さ、引張破断伸度が大きく、折れにくい。このことは炭素繊維を構成する炭素の結晶化の相異によると考えられる。折れにくい炭素繊維を得るためには、炭素繊維の熱処理温度は2,500℃以下が好ましく、2,000℃以下がより好ましい。

【0020】多孔質導電シート1の形態としては、織布あるいは不織布構造を有するシートいずれの構造でもよい。織布構造としては、無機導電性繊維のフィラメントを織ってなるフィラメント織布、紡績糸を織って織布とした後導電性を付与した紡績糸織布などを用いることができる。フィラメント織布の具体例としては、炭素繊維フィラメントを束ねてストランドにし、これを織ってなる炭素繊維フィラメント織布が挙げられ、紡績糸織布の具体例としては、PAN系繊維を紡績し、この紡績糸を織って織布とした後、焼成してなる炭素繊維紡績糸織布が挙げられる。また、不織布構造のシートとしては、抄紙体、フェルト、不織布など、繊維が不規則な構造を有しているシートが挙げられる。抄紙体は、繊維あるいは粒子とバインダーとを溶解または分散した液を用い、これを紙抄きの原理で網の上にすくい上げることにより得られる、薄く平らな紙状の構造体である。抄紙体が長さ10mm程度の短繊維を用いるのに対し、長さ25mm程度の比較的長い繊維を用いてこの繊維同士を絡めることにより得られるのがフェルトや不織布である。また、かぎ針状のもので繊維を引っかけて絡めたものがフェルト、空気流や水流で絡めたものが不織布となる。これらの布帛において、特に炭素繊維を用いた場合、耐炎化紡績糸を用いた平織物を炭化あるいは黒鉛化した織布、耐炎化糸をニードルパンチ法やウォータージェットパンチ法などによる不織布加工をした後に炭化あるいは黒鉛化した不織布、耐炎化糸あるいは炭化糸あるいは黒鉛化糸を用いた抄紙法によるマット不織布などが好ましく用いられる。例えば、東レ(株)製カーボンペーパーTGPシリーズ、SOシリーズ、E-TEK社製カーボンクロスなどである。また、導電性向上のために補助剤として

カーボンブラックなどの導電性粒子や、炭素繊維などの導電性繊維を添加することもできる。

【0021】これら多孔質導電シート1の目付としては、10~220g/m<sup>2</sup>が好ましく、より好ましくは20~120g/m<sup>2</sup>である。多孔質導電シート1の目付が10g/m<sup>2</sup>を下回ると多孔質導電シート1の強度が低くなる傾向がある。また、多孔質導電シート1表面に、無機導電性物質層2を設けることが困難になる。さらに、高分子電解質膜、触媒層、電極基材の一体化時や電池に組んだときに電極基材が薄くなり触媒層に埋没して面方向への拡散・透過効果が不十分になる傾向がある。一方、目付が220g/m<sup>2</sup>を超えると電池に組んだ時に電極基材が厚くなり抵抗が大きくなる。

【0022】所望により設ける無機導電性物質層2は、電極基材中への触媒の浸み込みを抑えることにより、無駄になる触媒量を低減させ、さらに上に設けた電極触媒層の表面を平滑にして、プロトン交換膜-電極触媒層間のプロトン伝導性を向上させるためのもので、その構成材としては、例えば、種々の黒鉛質や炭素質の単素材、あるいは、金属や半金属が挙げられる。本発明の電極を電気化学装置に用いる場合には、無機導電性物質としては、耐食性の観点から炭素材を用いることが好ましい。このような炭素材としては、オイルファーンズブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラックなどのカーボンブラックが、電子導電性と粒径から好ましい。オイルファーンズブラックとしては、キャボット社製バルカンXC-72、バルカンP、ブラックパールズ880、ブラックパールズ1100、ブラックパールズ1300、ブラックパールズ2000、リーガル400、ライオン社製ケッチェンブラックEC、三菱化学社製#3150、#3250などが挙げられ、アセチレンブラックとしては電気化学工業社製デンカブラックなどが挙げられる。上記の炭素材の中でも、無機導電性物質層の電気抵抗が低くなるという点で、キャボット社製バルカンXC-72、ライオン社製ケッチェンブラックEC、電気化学工業社製デンカブラック、あるいはこれらの混合物が好ましい。また、無機導電性物質層の構造は、特に限定されるものではないが、電子伝導性と燃料拡散性および排水性を良好にするためには、多孔質構造を有することは有効な実施態様である。特に、表面側が密であり、多孔質シート側が粗である非対称多孔質構造とすることは、触媒の浸み込みを抑えるためには、さらに好ましい実施態様である。無機導電性物質層を非対称多孔質構造とする方法は特に限定されないが、例えば、多孔質シート側に高い無機導電性物質を設け、表面側により嵩の低い無機導電性物質を設けることにより、非対称多孔質構造を発現させることができる。また、無機導電性物質を、無機導電性物質層の構造を実質的に維持する樹脂溶液に分散させ、この分散液を多孔質シートに塗布した後、樹脂溶液に混和するが樹脂を溶

解させにくいいわゆる樹脂に対する貧溶媒に浸漬する、いわゆる湿式凝固法においても、非対称多孔質構造を発現させることができる。無機導電性物質の高さは、無機導電性物質の比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) をもって評価することができる。すなわち、比表面積が低い無機導電性物質の方が、より高い無機導電性物質である。無機導電性物質の比表面積の測定方法は特に限定されないが、例えば窒素吸着法により求めることができる。窒素吸着法とは、脱気した無機導電性物質を液体窒素に浸漬させ、平衡時における無機導電性物質表面に吸着した窒素量を測定し、この値から比表面積を算出する手法のことである。無機導電性物質の比表面積は好ましくは  $1 \text{ m}^2/\text{g} \sim 2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは  $10 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$  である。比表面積は、前記数値範囲の上限値を上回ると無機導電性物質の製造が困難になり、前記数値範囲の下限値を下回ると無機導電性物質層の表面粗さを前記数値範囲の上限値以下にすることが困難となり、好ましくないことがある。

【0023】また、無機導電性物質層2が、表面側が密であり、多孔質シート側が粗である非対称多孔質構造である場合には、密な側の無機導電性物質の比表面積を  $S_A (\text{m}^2/\text{g})$ 、粗な側の無機導電性物質の比表面積を  $S_B (\text{m}^2/\text{g})$  とすると、これらの関係が  $1 < S_A/S_B \leq 2000$ 、より好ましくは  $1.1 \leq S_A/S_B \leq 100$  であることが好ましい。ここで  $S_A/S_B$  が前記数値範囲の上限値を上回ると、密な側の無機導電性物質層の燃料拡散性が悪くなって好ましくなく、また、 $S_A/S_B$  が前記数値範囲の下限値を下回るとは、実質的に無機導電性物質層が非対称多孔質構造とならないことを意味する。

\*30

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |f(x)| dx$$

【0027】上記中心線平均粗さ  $R_a$  を測定する装置は、JIS B0601に準じた測定のできる表面粗さ測定器であれば特に限定はされないが、例えば、(株)キーエンス製超深度表面形状測定顕微鏡 (形式: VK-8500) や、(株)小坂研究所製表面粗さ測定器 (形式: SE-3300) を用いることができる。

【0028】また、無機導電性物質の形態は粒子状であることが望ましい。粒子状以外の形態であると、無機導電性物質層2の前述した表面粗さを前記数値範囲の上限値以下に設定しにくくなる傾向があるためである。この粒径としては、好ましくは  $10 \text{ nm} \sim 20 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $20 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$  である。粒径が前記数値範囲の下限値を下回ると無機導電性物質の製造が困難になり、一方、前記数値範囲の上限値を上回ると無機導電

\*【0024】ところで、本発明は、上述したように電極基材5として、電子伝導性、燃料拡散性そして排水性に優れた多孔質導電シート1を用いる際に、問題となる該基材中への触媒の浸み込みを極力抑制することを目的とし、そのために電極基材の電極触媒層3側表面、すなわち電極基材5として、図1または図2で説明した電極基材1の片面に無機導電性物質層2を設ける態様のものを採用する場合には無機導電性物質層2の電極触媒層3側表面を、また、多孔質導電シート1の表面に直接電極触媒層3を設ける態様のものを採用する場合には電極触媒層1の電極触媒層3側表面の表面粗さを、 $2 \mu\text{m}$ 以上  $20 \mu\text{m}$ 以下にすることを特徴とするものである。もし、電極基材の表面粗さが  $2 \mu\text{m}$ を下回ると、電極基材の燃料拡散性が悪くなる傾向があり、 $20 \mu\text{m}$ を越えると、電極基材への触媒の浸み込みが多くなって好ましくない。このようなことから、より好ましい表面粗さは  $3 \mu\text{m}$ 以上  $15 \mu\text{m}$ 以下である。かかる表面粗さにすると、さらに燃料拡散性と電極基材への触媒浸み込み阻止性が向上する。

【0025】ここで、本発明で言う表面粗さとは、JIS B0601で規定する表面粗さの規格のうち、中心線平均粗さ ( $R_a$ ) として定義するものである。この中心線平均粗さ ( $R_a$ ) は、粗さ曲線からその中心線の方向に測定長さ  $l$  の部分を抜き取り、この抜き取り部分の中心線を  $x$  軸、縦倍率の方向を  $y$  軸、粗さ曲線を  $y=f(x)$  で表したとき、次の式によって求められる値をマイクロメートル ( $\mu\text{m}$ ) で表したものである。

【0026】

【数1】

性物質層の表面粗さを前記数値範囲の上限値以下にすることが困難となる傾向がある。

【0029】次に、本発明の電極基材の製造方法の一実施態様例について、説明する。

【0030】まず、耐炎化紡績糸を用いて平織物を作成し、この平織物を炭化することにより炭素繊維織物を作成する。これは図1、2における多孔質導電シート1に相当する。次に、無機導電性物質の分散液を炭素繊維織物上に塗布して、無機導電性物質層を形成する。これは図1、2における無機導電性物質層2に相当する。この無機導電性物質層をプレスまたは研磨することにより、表面粗さをJIS B0601における中心線平均粗さ ( $R_a$ ) で  $2 \mu\text{m}$ 以上  $20 \mu\text{m}$ 以下にする。次に、電極触媒分散液を無機導電性物質層上に塗布して、電極触媒



層を作成する。これは図2における電極触媒層3に相当する。

【0031】多孔質導電シートに無機導電性物質を積層する方法としては、シート表面に分散液を塗布して製造することも好ましく、さらに無機導電性物質分散液の粘度としては $10\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上、より好ましくは $20\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上であるのが好ましい。無機導電性物質分散液の粘度が $10\text{ Pa}\cdot\text{s}$ を下回ると、多孔質導電シートに塗布した際に無機導電性物質がシート内に浸み込み易くなり、多孔質導電シート表面に無機導電性物質層を設けることが困難になる傾向がある。無機導電性物質分散液には、界面活性剤を添加することもできる。界面活性剤を添加することにより、無機導電性物質が分散液になじみやすくなり、分散液が安定化する効果が得られる。また、無機導電性物質分散液の粘度を下げる効果があり、すなわち同じ粘度の無機導電性物質分散液でも界面活性剤を添加することにより、より無機導電性物質の濃度を高くすることができる。

【0032】無機導電性物質分散液の粘度は、JIS K5400で規定する「塗料一般試験方法4.5.3 回転粘度計法」に準じて測定することができる。粘度を測定する装置は特に限定されるものではないが、例えば、(株)東京計器製の粘度計B8Lを用いることができる。

【0033】本発明における電極基材の製造方法としては特に限定されるものではないが、多孔質導電シート1表面に無機導電性物質層2を設けた後、表面をプレスして製造することも好ましい実施態様である。プレスの方法としては特に限定されるものではないが、ロールプレス、平板プレスなどを用いることができる。また、プレス効率を高めるために、加熱することも好ましい実施態様である。プレスの圧力としては $0.1\text{ MPa}$ 以上 $10\text{ MPa}$ 以下、より好ましくは $1\text{ MPa}$ 以上 $5\text{ MPa}$ 以下であることが好ましい。圧力が前記数値範囲の下限値を下回ると、無機導電性物質層の表面に設ける電極触媒層塗液の浸み込みが多くなって好ましくなく、前記数値範囲の上限値を上回ると、無機導電性物質層の燃料拡散性が悪くなって好ましくない。プレスの温度としては、無機導電性物質層が変形しやすい温度であれば、特に限定されるものではない。また、無機導電性物質層が変形しやすい温度は、無機導電性物質層を構成する物質に依存し、一概には特定し難いが、例えば無機導電性物質層にPTFEが含まれる場合には、 $327^\circ\text{C}$ 以上 $400^\circ\text{C}$ 以下、より好ましくは $350^\circ\text{C}$ 以上 $390^\circ\text{C}$ 以下が好ましく、四フッ化エチレン-パーフルオロビニルエーテル共重合体(PFA)が含まれる場合には、 $310^\circ\text{C}$ 以上 $400^\circ\text{C}$ 以下、より好ましくは $330^\circ\text{C}$ 以上 $390^\circ\text{C}$ 以下が好ましく、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体(FEP)が含まれる場合には、 $250^\circ\text{C}$ 以上 $320^\circ\text{C}$ 以下、より好ましくは $270^\circ\text{C}$ 以上 $300^\circ\text{C}$ 以下が好ましい。プレス温度が前記数値範囲の下限値を下回

ると、無機導電性物質層が変形しにくくなって好ましくなく、前記数値範囲の上限値を上回ると、無機導電性物質層の中のフッ素化合物が分解しやすくなる傾向がある。無機導電性物質層2に界面活性剤が含まれる場合は、プレス前に界面活性剤の分解温度にまで加熱して予備焼成を行い、界面活性剤を分解させることも、無機導電性物質層の燃料透過性を向上させる上で好ましい実施態様である。

【0034】さらに、多孔質導電シート表面に無機導電性物質層を設けた後、表面を研磨して製造することも好ましい実施態様である。研磨基材としては特に限定されるものではないが、研磨布、研磨紙、研磨ベルト、研磨シート、研磨ディスク、ブラシロールなどを用いることができる。また、研磨材としては特に限定されるものではないが、アルミナ、ジルコニア、溶融アルミナ、炭化けい素、ガーネット、エメリーなどを用いることができる。

【0035】図1、2の本発明の多孔質導電シートからなる電極基材、あるいは該電極基材と電極触媒層、図3の固体電解質膜から構成される膜-電極複合体(MEA)は、種々の電気化学装置に適用することができる。なかでも、水電解装置や燃料電池が好ましく、さらに燃料電池の中でも、固体高分子型燃料電池や直接メタノール型燃料電池に好適である。

【0036】さらに、本発明の電極基材を用いた燃料電池の用途としては、特に限定されることなく考えられるが、固体高分子型燃料電池において有用な用途である移動体の電力供給源が好ましいものである。特に、乗用車、バス、トラックなどの自動車や、船舶、鉄道なども好ましい移動体である。さらに直接メタノール型燃料電池において有用な用途である携帯電子機器の電力供給源も好ましいものである。特に、携帯電話やコンピューター、ナビゲーションシステムなども好ましい携帯電子機器である。

【0037】

【実施例】以下、図1ないし図3、実施例および比較例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものでない。また、以下の実施例および比較例において、粘度は全て(株)東京計器製の粘度計B8Lを用い、 $25^\circ\text{C}$ の温度において測定を行い、表面粗さは全て(株)キーエンス製超深度表面形状測定顕微鏡VK-8500を用いて測定を行った。

【0038】実施例1

(1) 無機導電性物質分散液の作成

図1の無機導電性物質層2として、無機導電性物質を得るため、界面活性剤(TRITON X-114、ナカライテスク(株)より購入)  $12\text{ g}$ 、アセチレンブラック(DENKA BLACK、電気化学工業(株)製、窒素比表面積 $61\text{ m}^2/\text{g}$ )  $6\text{ g}$ 、PTFE水分散液(ポリフロンPTFE、ダイキン工業(株)製)  $2.5$



g、水39.5gを混合し、ホモジナイザーで十分にかくはんした。得られた分散液の粘度は、 $800\text{Pa}\cdot\text{s}$ であった。

#### 【0039】(2) 電極基材の作成

また、多孔質導電シート1として、炭素繊維織物(E-TEK製クロス、タイプA、目付け $116\text{g}/\text{m}^2$ )にPTFE水分散液(ポリフロンPTFE、ダイキン工業(株)製)を含浸、乾燥させた。得られた織物のPTFE含有率は $20\text{wt}\%$ であった。この織物の片面に

(1)で作成した分散液を塗布し、直ちに $100^\circ\text{C}$ にて乾燥させた。得られた織物のアセチレンブラック付き量は $2\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。この織物に $380^\circ\text{C}$ 、 $3\text{MPa}$ の圧力をかけ、 $3\text{MPa}$ の圧力を保ったまま15分間かけて室温に冷却するプレスを行い、電極基材を得た。得られた電極基材の無機導電性物質が付着している側(平滑な側)の表面粗さは $9\mu\text{m}$ であった。

#### 【0040】(3) 電極触媒層付き電極基材の作成

Aldrich社製Nafion溶液に、触媒担持カーボン(触媒:Pt、カーボン: Cabot社製ValcanXC-72、白金担持量:  $50\text{重量}\%$ )を、白金とNafionの重量比が $1:0.5$ になるように加え、よく攪拌して触媒-ポリマ組成物を調製した。この触媒-ポリマ組成物を、(2)で作成した電極基材の平滑な側に塗布し、直ちに乾燥して、電極触媒層付き電極基材5を作成した。得られた電極触媒層付き電極基材の電極触媒層は、白金の付着量 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。

【0041】(4) 膜-電極接合体の作成および評価  
図3の膜-電極接合体として、上記(3)で作成した2枚の電極触媒層付き電極基材の間に、プロトン交換膜(DuPont社製Nafion112)を、電極触媒層がプロトン交換膜に接するように挟み、 $130^\circ\text{C}$ 、 $5\text{MPa}$ の条件でホットプレスし、接合体とした。得られた接合体を燃料電池セルに組み込み、常圧(大気圧)の水素および空気を供給し、運転温度 $70^\circ\text{C}$ の条件で、電流-電圧(I-V)特性を測定した。最高出力は $450\text{mW}/\text{cm}^2$ であり、優れた高出力特性を示した。

#### 【0042】比較例1

##### (1) 電極基材の作成

炭素繊維織物(E-TEK製クロス、タイプA、目付け $116\text{g}/\text{m}^2$ )にPTFE水分散液(ポリフロンPTFE、ダイキン工業(株)製)を含浸、乾燥後、 $380^\circ\text{C}$ にて焼成を行った。得られた電極基材のPTFE含有率は $20\text{wt}\%$ であり、表面粗さは $30\mu\text{m}$ であった。

#### 【0043】(2) 電極触媒層付き電極基材の作成

上記(1)で作成した電極基材の片面に、実施例1(3)と同様にして触媒-ポリマ組成物を塗布し、直ちに乾燥して、電極触媒層付き電極基材を作成した。得られた電極触媒層付き電極基材の電極触媒層は、白金の付着量 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。

#### 【0044】(3) 膜-電極接合体の作成および評価

上記(2)で作成した電極触媒層付き電極基材を用いて、実施例1(4)と同様にして膜-電極接合体を作成し、I-V特性を測定した。最高出力は $100\text{mW}/\text{cm}^2$ であり、実施例1よりも劣る出力特性であった。電極基材の表面粗さが実施例1に比べて粗く、電極触媒層が電極基材にしみ込み、プロトン交換膜と電極触媒との間に良好な接合界面を形成できなかったためと考えられる。

#### 【0045】比較例2

##### (1) 電極基材の作成

炭素繊維織物(E-TEK製クロス、タイプA、目付け $116\text{g}/\text{m}^2$ )にPTFE水分散液(ポリフロンPTFE、ダイキン工業(株)製)を含浸、乾燥させた。得られた織物のPTFE含有率は $20\text{wt}\%$ であった。この織物の片面に実施例1(1)で作成した分散液を塗布し、直ちに $100^\circ\text{C}$ にて乾燥させた。この織物を $380^\circ\text{C}$ で焼成した。得られた織物のアセチレンブラック付き量は $2\text{mg}/\text{cm}^2$ であり、無機導電性物質が付着している側の表面粗さは $25\mu\text{m}$ であった。

#### 【0046】(2) 電極触媒層付き電極基材の作成

上記(1)で作成した電極基材の無機導電性物質が付着している側に、実施例1(3)と同様にして触媒-ポリマ組成物を塗布し、直ちに乾燥して、電極触媒層付き電極基材を作成した。得られた電極触媒層付き電極基材の電極触媒層は、白金の付着量 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。

#### 【0047】(3) 膜-電極接合体の作成および評価

上記(2)で作成した電極触媒層付き電極基材を用いて、実施例1(4)と同様にして膜-電極接合体を作成し、I-V特性を測定した。最高出力は $200\text{mW}/\text{cm}^2$ であり、実施例1よりも劣る出力特性であった。電極基材の表面粗さが実施例1に比べて粗く、電極触媒層が電極基材にしみ込み、プロトン交換膜と電極触媒との間に良好な接合界面を形成できなかったためと考えられる。

#### 【0048】比較例3

##### (1) 電極基材の作成

炭素繊維織物(E-TEK製クロス、タイプA、目付け $116\text{g}/\text{m}^2$ )にPTFE水分散液(ポリフロンPTFE、ダイキン工業(株)製)を含浸、乾燥させた。得られた織物のPTFE含有率は $20\text{wt}\%$ であった。この織物の片面に実施例1(1)で作成した分散液を塗布し、直ちに $100^\circ\text{C}$ にて乾燥させた。得られた織物のアセチレンブラック付き量は $5\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。この織物に $380^\circ\text{C}$ 、 $100\text{MPa}$ の圧力をかけ、 $100\text{MPa}$ の圧力を保ったまま15分間かけて室温に冷却するプレスを行い、電極基材を得た。得られた電極基材の無機導電性物質が付着している側(平滑な側)の表面粗さは $1\mu\text{m}$ であった。

#### 【0049】(2) 電極触媒層付き電極基材の作成

上記(1)で作成した電極基材の片面に、実施例1(3)と同様にして触媒-ポリマ組成物を塗布し、直ちに乾燥して、電極触媒層付き電極基材を作成した。得られた電極触媒層付き電極基材の電極触媒層は、白金の付着量0.5mg/cm<sup>2</sup>であった。

【0050】(3)膜-電極接合体の作成および評価  
上記(2)で作成した電極触媒層付き電極基材を用いて、実施例1(4)と同様にして膜-電極接合体を作成し、I-V特性を測定した。最高出力は100mW/cm<sup>2</sup>であり、実施例1よりも劣る出力特性であった。電極基材の表面粗さが実施例1に比べて細かく、生成水が電極基材に詰まってガス拡散性が悪くなったためと考えられる。

#### 【0051】比較例4

##### (1)無機導電性物質分散液の作成

界面活性剤(TRITON X-114、ナカライテスク(株)より購入)0.5g、アセチレンブラック(DENKA BLACK、電気化学工業(株)製、粒径42nm)2g、PTFE水分散液(ポリフロンPTFE、ダイキン工業(株)製)0.83g、水12.9gを混合し、ホモジナイザーで十分にかくはんした。得られた分散液の粘度は、1Pa・sであった。

##### 【0052】(2)電極基材の作成

炭素繊維織物(E-TEK製クロス、タイプA、目付け116g/m<sup>2</sup>)にPTFE水分散液(ポリフロンPTFE、ダイキン工業(株)製)を含浸、乾燥させた。得られた織物のPTFE含有率は20wt%であった。この織物の片面に(1)で作成した分散液を塗布し、直ちに100℃にて乾燥させた。得られた織物のアセチレンブラック付着量は2mg/cm<sup>2</sup>であった。この織物に380℃、3MPaの圧力をかけ、3MPaの圧力を保ったまま15分間かけて室温に冷却するプレスを行い、電極基材を得た。得られた電極基材の無機導電性物質が付着している側の表面粗さは25μmであった。

【0053】(3)電極触媒層付き電極基材の作成  
上記(2)で作成した電極基材の無機導電性物質が付着している側に、実施例1(3)と同様にして触媒-ポリマ組成物を塗布し、直ちに乾燥して、電極触媒層付き電極基材を作成した。得られた電極触媒層付き電極基材の電極触媒層は、白金の付着量0.5mg/cm<sup>2</sup>であった。

【0054】(4)膜-電極接合体の作成および評価  
上記(3)で作成した電極触媒層付き電極基材を用いて、実施例1(4)と同様にして膜-電極接合体を作成し、I-V特性を測定した。最高出力は200mW/cm<sup>2</sup>であり、実施例1よりも劣る出力特性であった。無機導電性物質分散液の粘度が実施例1に比べて低く、無機導電性物質が織物にしみ込んだため、電極基材の表面粗さが実施例1に比べて粗くなり、電極触媒層が電極基材にしみ込み、プロトン交換膜と電極触媒との間に良好

な接合界面を形成できなかったためと考えられる。

#### 【0055】実施例2

##### (1)電極基材の作成

炭素繊維織物(E-TEK製クロス、タイプA、目付け116g/m<sup>2</sup>)にPTFE水分散液(ポリフロンPTFE、ダイキン工業(株)製)を含浸、乾燥させた。得られた織物のPTFE含有率は20wt%であった。この織物の片面に実施例1(1)で作成した分散液を塗布し、直ちに100℃にて乾燥させた。得られた織物のアセチレンブラック付着量は2mg/cm<sup>2</sup>であった。この織物を280℃のオーブンで2時間かけて脱界面活性剤処理を行った。この織物に380℃、3MPaの圧力をかけ、3MPaの圧力を保ったまま15分間かけて室温に冷却するプレスを行い、電極基材を得た。得られた電極基材の無機導電性物質が付着している側(平滑な側)の表面粗さは9μmであった。

##### 【0056】(2)電極触媒層付き電極基材の作成

上記(1)で作成した電極基材の無機導電性物質が付着している側に、実施例1(3)と同様にして触媒-ポリマ組成物を塗布し、直ちに乾燥して、電極触媒層付き電極基材を作成した。得られた電極触媒層付き電極基材の電極触媒層は、白金の付着量0.5mg/cm<sup>2</sup>であった。

【0057】(3)膜-電極接合体の作成および評価  
上記(2)で作成した電極触媒層付き電極基材を用いて、実施例1(4)と同様にして膜-電極接合体を作成し、I-V特性を測定した。最高出力は450mW/cm<sup>2</sup>であり、優れた高出力特性を示した。

#### 【0058】実施例3

##### (1)電極基材の作成

カーボンペーパー(東レ(株)製、TGP-H-060、目付け83g/m<sup>2</sup>)にPTFE水分散液(ポリフロンPTFE、ダイキン工業(株)製)を含浸、乾燥させた。得られたカーボンペーパーのPTFE含有率は20wt%であった。このカーボンペーパーの片面に実施例1(1)で作成した分散液を塗布し、直ちに100℃にて乾燥させた。得られたカーボンペーパーのアセチレンブラック付着量は、1mg/cm<sup>2</sup>であった。このカーボンペーパーに380℃、3MPaの圧力をかけ、3MPaの圧力を保ったまま15分間かけて室温に冷却するプレスを行い、電極基材を得た。得られた電極基材の無機導電性物質が付着している側(平滑な側)の表面粗さは9μmであった。

##### 【0059】(2)電極触媒層付き電極基材の作成

上記(1)で作成した電極基材の無機導電性物質が付着している側に、実施例1(3)と同様にして触媒-ポリマ組成物を塗布し、直ちに乾燥して、電極触媒層付き電極基材を作成した。得られた電極触媒層付き電極基材の電極触媒層は、白金の付着量0.5mg/cm<sup>2</sup>であった。

【0060】(3)膜-電極接合体の作成および評価  
上記(2)で作成した電極触媒層付き電極基材を用いて、実施例1(4)と同様にして膜-電極接合体を作成し、I-V特性を測定した。最高出力は450mW/cm<sup>2</sup>であり、優れた高出力特性を示した。

#### 【0061】比較例5

##### (1)電極基材の作成

カーボンペーパー(東レ(株)製、TGP-H-060、目付け83g/m<sup>2</sup>)にPTFE水分散液(ポリフロンPTFE、ダイキン工業(株)製)を含浸、乾燥後、380℃にて焼成を行った。得られた電極基材のPTFE含有率は20wt%であり、表面粗さは21μmであった。

#### 【0062】(2)電極触媒層付き電極基材の作成

上記(1)で作成した電極基材の片面に、実施例1(3)と同様にして触媒-ポリマ組成物を塗布し、直ちに100℃にて乾燥して、電極触媒層付き電極基材を作成した。得られた電極触媒層付き電極基材の電極触媒層は、白金の付着量0.5mg/cm<sup>2</sup>であった。

【0063】(3)膜-電極接合体の作成および評価  
上記(2)で作成した電極触媒層付き電極基材を用いて、実施例1(4)と同様にして膜-電極接合体を作成し、I-V特性を測定した。最高出力は350mW/cm<sup>2</sup>であり、実施例3よりも劣る出力特性であった。電極基材の表面粗さが実施例3に比べて粗く、電極触媒層が電極基材にしみ込み、プロトン交換膜と電極触媒との間に良好な接合界面を形成できなかったためと考えられる。

#### 【0064】比較例6

##### (1)電極基材の作成

長さ12mmにカットしたPAN系炭素繊維(直径7μm)の短繊維を水中で分散、金網上に抄造し、炭素短繊維を結着する高分子物質であるポリビニルアルコールと酢酸ビニルの混合物からなるエマルジョンを付着させて乾燥し、炭素繊維紙からなる多孔質導電シートを得た。この炭素繊維紙を焼成し、目付5g/m<sup>2</sup>のカーボンペーパーを得た。このカーボンペーパーに、PTFE水分散液(ポリフロンPTFE、ダイキン工業(株)製)を含浸、乾燥させた。得られた多孔質導電シートのPTFE含有率は20wt%であった。この多孔質導電シートの片面に実施例1(1)で作成した分散液を塗布しようとしたが、うまく塗布することができず、無機導電性物質層を形成することができなかった。多孔質導電シートの目付けが低すぎたためと考えられる。

#### 【0065】実施例4

(1)比表面積の小さい無機導電性物質分散液の作成  
界面活性剤(TRITON X-114、ナカライテスク(株)より購入)12g、アセチレンブラック(DENKA BLACK、電気化学工業(株)製、窒素比表面積61m<sup>2</sup>/g)6g、PTFE水分散液(ポリフロンPTFE、ダイキン工業(株)製)2.5g、水39.5gを混合し、ホモジナイザーで十分にかくはんした。得られた分散液の粘度は、800Pa・sであった。

ンPTFE、ダイキン工業(株)製)2.5g、水39.5gを混合し、ホモジナイザーで十分にかくはんした。得られた分散液の粘度は、800Pa・sであった。

#### 【0066】(2)比表面積の大きい無機導電性物質分散液の作成

界面活性剤(TRITON X-114、ナカライテスク(株)より購入)12g、オイルファースブラック(ValcanXC-72、Cabot社製、窒素比表面積254m<sup>2</sup>/g)6g、PTFE水分散液(ポリフロンPTFE、ダイキン工業(株)製)2.5gを混合し、ホモジナイザーで十分にかくはんした。得られた分散液の粘度が100Pa・sとなるように、水を加えて調整した。

#### 【0067】(3)無機導電性物質の表面側が密である非対称構造に形成された電極基材の作成

##### 比較例1

上記(1)で作成した電極基材の片面に(1)で作成した比表面積の小さい無機導電性物質分散液を塗布し、直ちに100℃にて乾燥させた。得られた織物のアセチレンブラック付き量は1mg/cm<sup>2</sup>であった。その上に、さらに(2)で作成した比表面積の大きい無機導電性物質分散液を塗布し、直ちに100℃にて乾燥させた。得られた織物のオイルファースブラック付き量は1mg/cm<sup>2</sup>であった。このようにして、無機導電性物質の表面側が密である非対称構造に形成された電極基材を得た。得られた電極基材の無機導電性物質が付着している側(平滑な側)の表面粗さは10μmであった。

#### 【0068】(4)電極触媒層付き電極基材の作成

上記(3)で作成した電極基材の無機導電性物質が付着している側に、実施例1(3)と同様にして触媒-ポリマ組成物を塗布し、直ちに乾燥して、電極触媒層付き電極基材を作成した。得られた電極触媒層付き電極基材の電極触媒層は、白金の付着量0.5mg/cm<sup>2</sup>であった。

【0069】(5)膜-電極接合体の作成および評価  
上記(4)で作成した電極触媒層付き電極基材を用いて、実施例1(4)と同様にして膜-電極接合体を作成し、I-V特性を測定した。最高出力は450mW/cm<sup>2</sup>であり、優れた高出力特性を示した。

#### 【0070】実施例5

(1)比表面積の小さい無機導電性物質分散液の作成  
界面活性剤(TRITON X-114、ナカライテスク(株)より購入)12g、アセチレンブラック(DENKA BLACK、電気化学工業(株)製、窒素比表面積61m<sup>2</sup>/g)6g、PTFE水分散液(ポリフロンPTFE、ダイキン工業(株)製)2.5g、水39.5gを混合し、ホモジナイザーで十分にかくはんした。得られた分散液の粘度は、800Pa・sであった。

【0071】(2)比表面積の大きい無機導電性物質分

## 散液の作成

界面活性剤 (TRITON X-114、ナカライテスク (株) より購入) 12 g、オイルファーネスブラック (ケッチェンブラック EC、ライオン社製、窒素比表面積 1000 m<sup>2</sup>/g) 6 g、PTFE 水分散液 (ポリフロンプ TFE、ダイキン工業 (株) 製) 2.5 g を混合し、ホモジナイザーで十分にかくはんした。得られた分散液の粘度が 100 Pa・s となるように、水を加えて調整した。

【0072】(3) 無機導電性物質の表面側が密である非対称構造に形成された電極基材の作成

## 比較例 1

上記 (1) で作成した電極基材の片面に (1) で作成した比表面積の小さい無機導電性物質分散液を塗布し、直ちに 100℃ にて乾燥させた。得られた織物のアセチレンブラック付き量は 1 mg/cm<sup>2</sup> であった。その上に、さらに (2) で作成した比表面積の大きい無機導電性物質分散液を塗布し、直ちに 100℃ にて乾燥させた。得られた織物のオイルファーネスブラック付き量は 1 mg/cm<sup>2</sup> であった。このようにして、無機導電性物質の表面側が密である非対称構造に形成された電極基材を得た。得られた電極基材の無機導電性物質が付着している側 (平滑な側) の表面粗さは 10 μm であった。

【0073】(4) 電極触媒層付き電極基材の作成

(3) で作成した電極基材の無機導電性物質が付着している側に、実施例 1 (3) と同様にして触媒-ポリマ組成物を塗布し、直ちに乾燥して、電極触媒層付き電極基材を作成した。得られた電極触媒層付き電極基材の電極触媒層は、白金の付着量 0.5 mg/cm<sup>2</sup> であった。

(5) 膜-電極接合体の作成および評価

(4) で作成した電極触媒層付き電極基材を用いて、実施例 1 (4) と同様にして膜-電極接合体を作成し、I-V 特性を測定した。最高出力は 450 mW/cm<sup>2</sup> であり、優れた高出力特性を示した。

【0074】実施例 6

(1) 電極基材の作成

比較例 2 (1) で作成した電極基材の無機導電性物質が付着している側の表面を、紙ヤスリ (1000 番手) で研磨した。得られた電極基材の無機導電性物質が付着している側の表面粗さは 10 μm であった。

【0075】(2) 電極触媒層付き電極基材の作成

上記 (1) で作成した電極基材の無機導電性物質が付着している側に、実施例 1 (3) と同様にして触媒-ポリマ組成物を塗布し、直ちに乾燥して、電極触媒層付き電極基材を作成した。得られた電極触媒層付き電極基材の電極触媒層は、白金の付着量 0.5 mg/cm<sup>2</sup> であった。

【0076】(3) 膜-電極接合体の作成および評価

上記 (2) で作成した電極触媒層付き電極基材を用いて、実施例 1 (4) と同様にして膜-電極接合体を作成

し、I-V 特性を測定した。最高出力は 450 mW/cm<sup>2</sup> であり、優れた高出力特性を示した。

【0077】実施例 7

(1) 多孔質構造を有する電極触媒層付き電極基材の作成

Aldrich 社製 Nafion 溶液に、触媒担持カーボン (触媒: Pt、カーボン: Cabot 社製 Vulcan XC-72、白金担持量: 50 重量%) を、白金と Nafion の重量比が 1:0.5 になるように加え、よく攪拌して触媒-ポリマ組成物を調製した。この触媒-ポリマ組成物を、実施例 1 (1) および (2) で作成した電極基材の平滑な側に塗布し、直ちに酢酸ブチルに浸漬して、三次元網目多孔質構造を有する電極触媒層が付いた電極基材を作成した。得られた電極触媒層付き電極基材の電極触媒層は、白金の付着量 0.5 mg/cm<sup>2</sup> であった。

【0078】(2) 膜-電極接合体の作成および評価

上記 (1) で作成した電極触媒層付き電極基材を用いて、実施例 1 (4) と同様にして膜-電極接合体を作成し、I-V 特性を測定した。最高出力は 500 mW/cm<sup>2</sup> であり、優れた高出力特性を示した。

【0079】実施例 8

(1) 電極触媒層付き電極基材の作成

Aldrich 社製 Nafion 溶液に、触媒担持カーボン (触媒: Pt・Ru、カーボン: ライオン社製 ケッチェンブラック EC、白金担持量: 30 重量%、ルテニウム担持量: 24 重量%) を、カーボンと Nafion の重量比が 1:0.5 になるように加え、よく攪拌して触媒-ポリマ組成物を調製した。この触媒-ポリマ組成物を、実施例 1 (2) で作成した電極基材の平滑な側に塗布し、直ちに乾燥して、電極触媒層付き電極基材を作成した。得られた電極触媒層付き電極基材の電極触媒層は、白金の付着量 1.0 mg/cm<sup>2</sup> であった。

【0080】(2) 膜-電極接合体の作成および評価

上記 (1) で作成した電極触媒層付き電極基材および実施例 1 (3) で作成した電極触媒層付き電極基材の間に、プロトン交換膜 (DuPont 社製 Nafion 112) を、電極触媒層がプロトン交換膜に接するように挟み、130℃、5 MPa の条件でホットプレスし、接合体とした。得られた接合体を燃料電池セルに組み込み、常圧 (大気圧) の 50 mol% メタノール水溶液および空気を供給し、運転温度 25℃ の条件で、電流-電圧 (I-V) 特性を測定した。最高出力は 50 mW/cm<sup>2</sup> であり、優れた高出力特性を示した。

【0081】比較例 7

(1) 電極触媒層付き電極基材の作成

Aldrich 社製 Nafion 溶液に、触媒担持カーボン (触媒: Pt・Ru、カーボン: ライオン社製 ケッチェンブラック EC、白金担持量: 30 重量%、ルテニウム担持量: 24 重量%) を、カーボンと Nafion の重量比が 1:0.5 になるように加え、よく攪拌して触媒-ポリマ組成物を調

製した。この触媒-ポリマ組成物を、比較例2(1)で作成した電極基材の無機導電性物質が付着している側に塗布し、直ちに乾燥して、電極触媒層付き電極基材を作成した。得られた電極触媒層付き電極基材の電極触媒層は、白金の付着量 $1.0\text{ mg/cm}^2$ であった。

【0082】(2)膜-電極接合体の作成および評価  
上記(1)で作成した電極触媒層付き電極基材および比較例2(2)で作成した電極触媒層付き電極基材を用いて、実施例7(2)と同様にして膜-電極接合体を作成し、 $I-V$ 特性を測定した。最高出力は $20\text{ mW/cm}^2$ であり、実施例8よりも劣る出力特性であった。電極基材の表面粗さが実施例8に比べて粗く、電極触媒層が電極基材にしみ込み、プロトン交換膜と電極触媒との間に良好な接合界面を形成できなかったためと考えられる。

#### 【0083】実施例9

##### (1) 無機導電性物質分散液の作成

界面活性剤(TRITON X-114、ナカライテスク(株)より購入)12g、アセチレンブラック(DENKA BLACK、電気化学工業(株)製、窒素比表面積 $61\text{ m}^2/\text{g}$ )6g、PTFE水分散液(ポリフロンPTFE、ダイキン工業(株)製)2.5g、水39.5gを混合し、ホモジナイザーで十分にかくはんした。分散液の粘度を高めるため、かくはん中に $60^\circ\text{C}$ まで加熱し、水分の一部を蒸発させた。得られた分散液の粘度は、 $1600\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。

##### 【0084】(2) 電極基材の作成

炭素繊維織物(E-TEK製クロス、タイプA、目付け $116\text{ g/m}^2$ )の片面に(1)で作成した分散液を塗布し、直ちに $100^\circ\text{C}$ にて乾燥させた。得られた織物のアセチレンブラック付着量は $2\text{ mg/cm}^2$ であった。この織物に $380^\circ\text{C}$ 、 $3\text{ MPa}$ の圧力をかけ、 $3\text{ MPa}$ の圧力を保ったまま15分間かけて室温に冷却するプレスを行い、電極基材を得た。得られた電極基材の無機導\*

\* 電性物質が付着している側(平滑な側)の表面粗さは $9\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0085】(3) 電極触媒層付き電極基材の作成  
上記(2)で作成した電極基材の無機導電性物質が付着している側に、実施例1(3)と同様にして触媒-ポリマ組成物を塗布し、直ちに乾燥して、電極触媒層付き電極基材を作成した。得られた電極触媒層付き電極基材の電極触媒層は、白金の付着量 $0.5\text{ mg/cm}^2$ であった。

【0086】(4) 膜-電極接合体の作成および評価  
上記(3)で作成した電極触媒層付き電極基材を用いて、実施例1(4)と同様にして膜-電極接合体を作成し、 $I-V$ 特性を測定した。最高出力は $450\text{ mW/cm}^2$ であり、優れた高出力特性を示した。

#### 【0087】

【発明の効果】本発明により、従来のものに比べて燃料拡散性、排水性がよく、触媒層の浸み込みを抑えることができ、さらに触媒層とプロトン交換膜との間のプロトン伝導性が高い高性能な電極基材およびその製造方法を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電極基材の一実施例の縦断面図である。

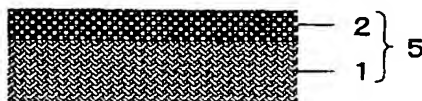
【図2】図1の電極基材とは異なる態様の本発明の電極基材の縦断面図である。

【図3】図2の電極基材とは異なる態様の本発明の電極基材の縦断面図である。

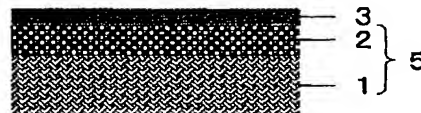
#### 【符号の説明】

- 1……多孔質導電シート
- 2……無機質導電性物質層
- 3……電極触媒層
- 4……プロトン交換膜
- 5……電極基材(本発明)

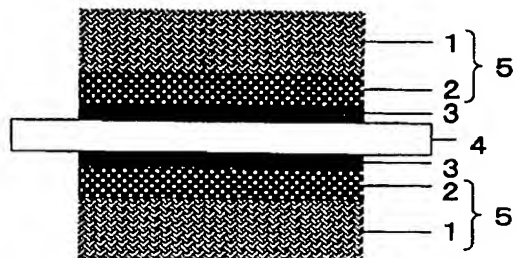
【図1】



【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H018 AA01 AS00 BB00 BB03 BB08  
CC06 DD06 DD08 DD10 EE05  
HH00 HH02 HH03  
5H026 AA06 AA08 CX03 CX04 EE05